

01P00973

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 実用新案登録公報 (Y 2) (11) 実用新案登録番号

第2507842号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 8 月 21 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 6 月 30 日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/41			G 0 1 N 27/46	3 2 5 D 3 2 5 H

請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	実願平2-11482	(73) 実用新案権者	003009900 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長敷字横道41番地の1
(22) 出願日	平成2年(1990)2月9日	(72) 考案者	高橋 泉 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(85) 公開番号	実開平3-104849	(72) 考案者	高橋 英昭 愛知県愛知郡長久手町大字長敷字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(43) 公開日	平成3年(1991)10月30日	(72) 考案者	佐治 啓市 愛知県愛知郡長久手町大字長敷字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外4名)
		審査官	柏崎 康司

最終頁に続く

(54) 【考案の名称】 限界電流式酸素センサ

1

(57) 【実用新案登録請求の範囲】

【請求項1】 多孔質アルミナ基板の上面に陰極と、該陰極を覆う安定化ジルコニア固体電解質層と、該安定化ジルコニア固体電解質層上に上記陰極と対向する陽極とを有し、上記多孔質アルミナ基板の上面に上記安定化ジルコニア固体電解質層から離間してヒータを有し、且つ、上記安定化ジルコニア固体電解質層、上記陽極及び上記ヒータを含む上記多孔質アルミナ基板の上面と、上記多孔質アルミナ基板の下面を、上記陰極及び上記陽極のパターンに対向する外表面を除いて、CVD又はPVDで形成したガス不透過性アルミナ薄膜で覆ったことを特徴とする限界電流式酸素センサ。

【考案の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本考案は限界電流式酸素センサに係る。

2

(従来の技術)

第4図に従来例の限界電流式酸素センサの構成を示すが、多孔質絶縁セラミックス基板1上に陰極2、安定化ジルコニア固体電解質3、陽極4を積層して成る。この酸素センサの出力例を第5図に示すが、酸素濃度が高くなるにつれ、出力電流の平らな領域(限界電流値の領域)が右上がりの出力となっている。従って、高濃度側のセンサ精度が低下する。これは、第4図において、実線で示される限界電流値を示す酸素の流れのほか、破線で示す余分な酸素の流れがあり、これが酸素の高濃度側で顕著であるため、右上りの出力となるのである。

そこで、この問題を解決することを目的として、第6図の如く、多孔性基板1上に、陽極4、固体電解質3、陰極2及びガス拡散律速用拡散層5を順次積層し、さらに拡散層の外表面を一部に窓6をあけてガラス層7で覆

10

CIP00973

(2)

実用新案登録第2507842号

3

った酸素センサが実開昭61-97753号公報に開示されている。

【考案が解決しようとする課題】

しかしながら、実開昭61-97753号公報の酸素センサでは、ガス非透過層としてガラスを用いているので基板であるアルミナと熱膨張係数が異なり、作動温度である700℃位の高温と室温との冷熱サイクルを受けてガラス層に割れが発生してしまうという問題が生じた。

また、ガラス層をペースト化して印刷すると、多孔質拡散層に目詰りが発生し、ガスの拡散律速が阻げてしまうという問題もある。

【課題を解決するための手段】

本考案は、上記課題を解決するために、多孔質アルミナ基板の上面に陰極と、該陰極を覆う安定化ジルコニア固体電解質層と、該安定化ジルコニア固体電解質層上に上記陰極と対向する陽極とを有し、上記多孔質アルミナ基板の上面に上記安定化ジルコニア固体電解質層から離間してヒータを有し、且つ、上記安定化ジルコニア固体電解質層、上記陽極及び上記ヒータを含む上記多孔質アルミナ基板の上面と、上記多孔質アルミナ基板の下面を、上記陰極及び上記陽極のパターンに対向する外表面を除いて、PVD又はCVDで形成したガス不透過性アルミナ薄膜で覆ったことを特徴とする限界電流式酸素センサを提供する。

本考案のセンサは多孔質アルミナ基板を用いるが、これは従来の焼結体電解質を基板とするものと比べて、センサ部を薄型（低抵抗かつ小型）にして高性能化できる基本的利点を有すると共に、アルミナ基板は強度、電気絶縁性、耐蝕性、耐熱性などに優れ、また熱伝導性に優れるのでヒータをアルミナ基板上に配置する場合加熱効率を高くできる利益を有する。さらには熱膨張率が安定化ジルコニアに比較的近いのでその成膜性にも優れている。

また、多孔質アルミナ基板を用いたセンサ構成では多数のセンサ同時製造が容易であると共に特性バラツキのないセンサが得られる。

そして、このような多孔質アルミナ基板を用いる本考案のセンサで良好な酸素検出特性を得るには、第4図において破線で示す陰極への酸素の流入量をできるだけ小さくする必要がある。特に、センサと同一面（基板上面）からの酸素の流入は、電解質24が基板を覆って陰極23の端部からの横方向の距離Xが短いと大きくなり、センサ特性が第5図に示すように悪化する。この基板上面からの酸素の流入量を減少させるためには、電解質24が陰極23の端部を越えて延びる上記距離Xを長くすればよい。

一方、本センサは高温での動作が不可欠なため、ヒータが必要である。ヒータは基板下面に配置すれば良好な酸素検出特性が得られ、またヒータとセンサ部が基板を挟んで近接しているので加熱効率もよい。しかし、基

4

板下面にヒータを配置すると、リード線をボンディングする際に、まず片面のリード線をボンディングしその後、基板を反転させてボンディングしなければならないため、リード線による凹凸のため基板及びセンサ部に大きな応力が加わり、センサが破壊する恐れがあるという問題がある。また、作業性も著しく劣る。

これを避けるためには、基板の上面にセンサ部およびヒータ部を設ける必要がある。しかし、電解質24の被覆延長距離Xが短い構成では、基板上面からの酸素の流入が大きいので好ましくない。また、電解質24の被覆延長距離Xを長くした構成では、基板の大きさ、即ち、センサ全体が大型となるばかりでなく、センサ部とヒータ部が必然的に離れてしまうので、加熱効率が著しく低下する問題がある。また、電解質24上にヒータを設けることはヒータ加熱電圧がセンサ部に混入するので好ましくない。

そこで、本考案では、電解質24の被覆延長距離Xが短い構成を採用しかつ、基板の上面側に、第2図のように、センサ部 ヒータおよび基板表面（センサ部とヒータの間を含む）を覆って延びる電気絶縁性を有するガス不透過性の膜26を設ける。このような構成によれば、基板上面からの酸素の流入を抑制でき、良好な酸素検出特性を得ながら、なおかつ良好な加熱効率も得ることができ、即ち、良好な酸素検出特性と良好な加熱効率とを両立することができる。

なお、基板の下面からの余分な酸素の流入を抑えるには、陰極に対応する基板面を除いて基板下面を同様にガス不透過性の膜26で覆う。

また、本考案で電解質として安定化ジルコニアを用い基板として多孔質アルミナを用いるのは、安定化ジルコニアの熱膨張率と多孔質アルミナ基板の熱膨張率とが近いからである。さらに、ガス不透過性の膜をPVD、CVD、特にスパッタで成膜したアルミナにすると、熱膨張率が基板および安定化ジルコニアの熱膨張率と近いので、良好な冷熱サイクル耐久性が得られる。アルミナの熱膨張率は約 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、安定化ジルコニアの熱膨張率は約 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ガラスの熱膨張率は約 $1.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

このようにして、本考案では、上記の限界電流式酸素センサとして構成されたものであるが、このセンサは、センサ性能が高く、高強度等であるほか、酸素濃度に対する出力が第5図に示す如くりニヤで、しかも冷熱サイクルに対する耐久性に優れるものである。

【実施例】

例1

第1図及び第2図に考案した限界電流式酸素センサの構成図を示す。多孔質アルミナ基板21（平均細孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 、基板気孔率10%、基板サイズ $\square 40\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ ）を、純水洗浄後、アセトンにて超音波洗浄する。次にこの基板21をヒータ22のパターン（センササイズは $\square 4.5\text{mm}$

01Pcc973

(3)

実用新案登録第2507842号

5

6

m) 64個配置した金属薄板マスクでおい、スパッタリング装置で白金(Pt)をスパッタしヒータ22を形成した。ヒータは固体電解質の作動温度実現のための加熱手段である。Ptのスパッタリング条件は、アルゴンガス 3×10^{-3} Torr、DC電力0.6A \times 410Vにて、膜厚2 μ mまで成膜した。次に陰極23パターンを配置した金属薄板マスクでおい、ヒータ22同様の条件でPtを1 μ m成膜した。続いてセンシング部24のパターンで安定化ジルコニアをRFスパッタリングで成膜した。スパッタリング条件は、アルゴンガス 3×10^{-3} Torr、RF電力500W、基板温度200℃で膜厚6 μ mまで成膜した。次に陽極25のパターンでPtを陰極23と同条件で、1 μ mスパッタリングした。次に安定化ジルコニアの酸化と、Ptヒータの抵抗安定化のために、大気雰囲気200℃/時間、昇降温、800℃、1時間保持の熱処理を施した。

次にセンサを形成してきた面に基板の穴埋めを目的とするアルミナ膜26のパターンを、焼結アルミナをターゲットとしてRFスパッタリングにて形成する。スパッタリング条件は、センシング部24の条件と同様で膜厚1 μ mまで成膜した。次に反対面にも基板の穴埋めを目的とするアルミナ膜26を同様の条件で成膜する。さらに、多孔質アルミナ基板21の側面にもアルミナ膜(図示せず)を形成することは特に必要ではないが、形成すれば特性はより安定する。

以上、成膜の終了した基板をダイサーにて分割する。ヒータ22、陰極23、陽極25に白金線をボンディングする。

このセンサ素子で酸素濃度に対する電流と電圧の関係を測定した。ヒータでセンシング部を700℃に加熱しながら測定した結果を第3図に示す。

また今回作製したセンサ素子と同様の方法で基板の穴埋めを目的とするアルミナ膜26のないセンサ素子を作製し、特性を測定した結果を第3図中に破線で示した。

結果は、第3図からも明らかな様に、基板の穴埋めを

目的とするアルミナ膜6を有するセンサ素子では高濃度まで、良好な限界電流特性が得られた。

次に、さらにガラス膜をスパッタ法による耐熱性ガラスとしたセンサを作製して比較した。実施例のアルミナ膜に代えてパイロセラムガラス(耐熱性、熱膨張係数 $1.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)を、やはり同様のスパッタリング条件で1 μ m厚に素子の両面に形成した。

次に耐久試験を行なった。条件は、-30℃でヒータをスイッチオンし700℃に加熱、30分保持後、ヒータスイッチをオフし-30℃とし、再び700℃に加熱するパターンを500サイクル実施した。アルミナ膜を形成したセンサ素子、ガラス膜を形成した素子を100,200,300,400,500サイクルと実施したところで、酸素濃度20%で印加電圧に対し電流を測定した。ガラス膜を形成した素子は、300サイクルで、第3図の破線の特性に変化した。アルミナを形成した素子は500サイクル後も特性の変化は見られなかった。また、ガラス膜を形成した素子を顕微鏡観察したところ、ガラス膜にヒビ割れが発生し、ハガレ落ちている部分もあった。これに対しアルミナ膜では、ヒビ、ハガレ等は見られなかった。

【考案の効果】

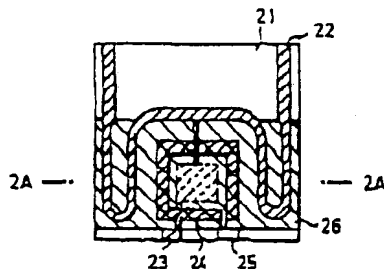
本考案によれば、酸素濃度に対して出力がリニヤで、しかも冷熱サイクルに対して耐久性に優れた限界電流式酸素センサが得られる。

【図面の簡単な説明】

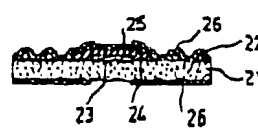
第1図及び第2図は本考案に係る限界電流式酸素センサの平面図及び断面図、第3図は第1,2図の酸素センサの出力特性図、第4図及び第6図は従来例の酸素センサの構成図、第5図は第4図の酸素センサの出力特性図である。

21……多孔質アルミナ基板、22……ヒータ、23……陰極、24……安定化ジルコニア、25……陽極、26……アルミナ膜。

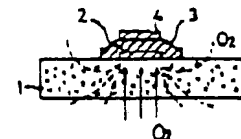
【第1図】



【第2図】



【第4図】



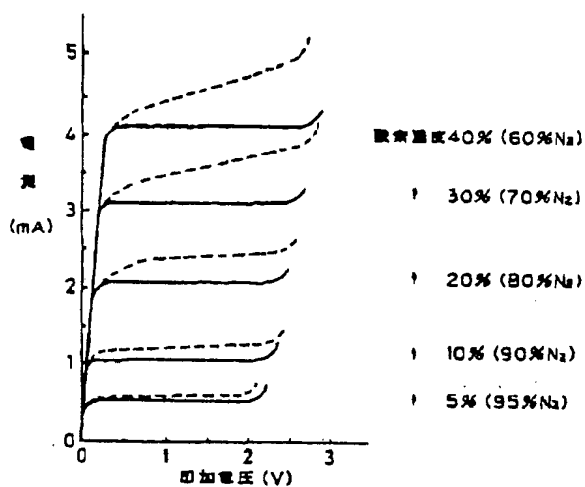
21……多孔質アルミナ基板
22……ヒータ
23……陰極
24……安定化ジルコニア
25……陽極
26……アルミナ膜

(4)

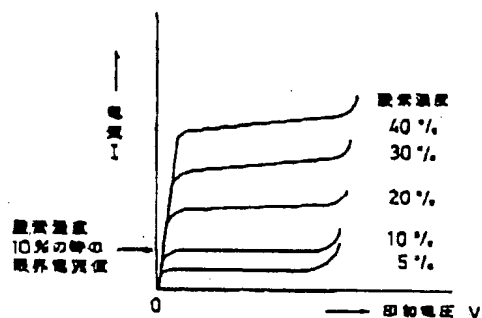
実用新案登録第2507842号

01pc0973

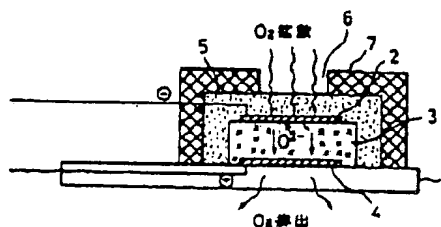
【第3図】



【第5図】



【第6図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭59-166854 (JP, A)
 特開 昭62-179653 (JP, A)
 特開 昭57-192853 (JP, A)